

Verfahren und Vorrichtung zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach dem Oberbegriff des Anspruchs 7.

Zur Herstellung von Werkstücken mit Überzügen für den Korrosionsschutz, für Dekorationszwecke und zur Vorbereitung einer Lackierung finden galvanische Verfahren Anwendung. Eine Galvanisieranlage besteht aus einer Reihe von Wirkbädern, in denen jeweils ein elektrolytischer Beschichtungsprozess abläuft, und je Wirkbad aus mindestens zwei Spülbädern, wobei in der Regel mindestens ein Spülbad als Kreislaufspülbad betrieben wird. In Abhängigkeit von verschiedenen Parametern müssen die Betriebsgrößen der in den Bädern ablaufenden Prozesse gesteuert und/oder geregelt werden. Wenn Prozesse manuell von einer Bedienerperson nach deren Erfahrungsschatz gesteuert werden, dann ergeben sich starke Schwankungen der Prozessbedingungen, was zu wechselnden Qualitäten der galvanisierten Produkte und zu einem hohen Verbrauch an Prozessstoffen und Prozesshilfsstoffen führt.

Bei manuellem Betrieb einer Galvanisieranlage werden die Badzusammensetzungen durch Konzentrationsmessungen an Proben überwacht, wobei eine manuelle Probenentnahme und eine externe Probenanalyse zeitaufwendig und kostenintensiv ist und keine simultane Steuerung des Galvanisierbetriebes erlaubt. Die Zusammensetzung der Wirkbäder hat einen direkten Einfluss auf die Qualität der Überzüge. Sind die Konzentrationen der Wirksubstanzen, wie z.B. Chrom, Nickel oder Zink, in den Wirkbädern zu gering, dann werden die Metalle unvollständig und mit zu geringen Schichtdicken abgeschieden. Weiterhin reichern sich die Wirkbäder durch Verschleppungen aus vorangegangenen Bädern und infolge chemischer Reaktionen der Werkstücke mit Fremdionen an. Dies hat zur Folge, dass die abzuscheidenden Schichten inhomogen werden und der anorganische Korrosionsschutz oder die Vorbereitung zum organischen Korrosionsschutz nicht mehr hinreichend gegeben ist.

Die Spülbäder dienen dem Abspülen der zuvor galvanisierten Werkstücke. Damit sollen Verschleppungen mit Fremdionen in den nachfolgenden Prozessschritten oder in die Umwelt vermieden werden. Spülbäder werden mittels Ionenaustauschern oder einer Reverseosmose aufgearbeitet. Aus deren Aufbereitung resultieren erhebliche Mengen an Abwasser und Schlämmen. Die entzogenen Chemikalien und Wasser müssen der Galvanisieranlage als Edukte wieder zugeführt werden, was unwirtschaftlich und ökologisch bedenklich ist. Die trifft insbesondere dann zu, wenn die Spülbäder aus Gründen eines hinreichenden Spüleffektes als Kreislaufspülen mit einem konstanten hohen Volumenstrom betrieben werden. Es ist bekannt, die Spülbadzusammensetzung nach dem Kontaminationsgrad zu steuern. Bei manueller Probenentnahme aus den Spülbädern entstehen die zu den Wirkbädern beschriebenen Nachteile.

In DE 197 36 350 C1 ist ein Verfahren zur Konzentrationsregulierung von Stoffen in Elektrolyten beschrieben, bei dem der Gehalt an oxidierten Redoxionen in einer elektrolytischen Hilfszelle genau so weit abgesenkt wird, wie Metall durch den eingetragenen Sauerstoff im Elektrolyten gelöst wird. Die Regelung des Metallgehaltes erfolgt über den einstellbaren Strom der Hilfszelle, so dass sich das elektrolytische Gesamtsystem im Gleichgewicht befindet. Dem Stromregler der Hilfszelle können Signale eines Analysators zur Bestimmung des Metallionengehaltes des in der Galvanoanlage abzuscheidenden Metalls zugeführt werden.

Das Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus Elektrolyten nach DE 44 05 741 C1 verwendet zur Erzielung bestimmter physikalischer Eigenschaften Zusätze von Prozeßorganik. Um aufwendige Konzentrationsmessungen zu vermeiden, werden die organischen Zusätze kontinuierlich zugegeben. Als Dosierort kann eine Impfstelle im Rohrleitungssystem eines Elektrolytkreislaufes in der Nähe einer elektrolytischen Zelle gewählt werden. Mit Hilfe von porösen Trennwänden wird dafür gesorgt, dass sich die Prozeßorganik nur im Kathodenraum befindet, der frei von der aggressiven oxidierten Stufe des Redoxmittels ist.

Bei dem in DE 196 00 857 A1 beschriebenen Verfahren zur Dosierung von Prozessbädern werden zur Ergänzung des fortlaufenden Chemikalienverbrauches den Bädern Konzentrate zugegeben. Dabei wird

laufend ein Teil einer verbrauchten Badlösung entnommen, wobei gleichzeitig frische Badlösung in derselben Menge zugegeben wird. Eine Konzentrationsmessung ist entbehrlich.

In DE 197 27 939 A1 ist ein Verfahren zur Dosierung von Spülflüssigkeit beschrieben, bei dem das Gewicht einer verschleppten Lösungsmenge durch Gewichtsmessungen an dem zu galvanisierenden Gegenstand und gegebenenfalls am Träger des Gegenstandes bestimmt wird. Aus den gemessenen Verschleppungsmessungen können die hierdurch bedingten Konzentrationsänderungen in den jeweiligen Badstationen berechnet werden. Hierzu dient eine Datenverarbeitungsanlage an die ein Steuer- oder Regelkreis für die Spülwasserdosierung angeschlossen ist, so dass leicht veränderte Lösungskonzentrationen automatisch an einen Sollwert angepasst werden können.

Weiterhin ist es aus WO 00/00811 A2 bekannt, zur Analyse von pharmazeutischen Stoffen die Verfahren der Laser-Raman-Spektroskopie einzusetzen.

In JP 11118796 A ist eine Anordnung zur Analyse von Proteinen im Urin gezeigt, bei der eine Urinprobe mit einem Verdünnungsmittel und einem Färbungsmittel vermischt wird und über Leitungen einem optischen Streulichtanalysator zugeführt wird. In dem Streulichtanalysator wird die Probenflüssigkeit Laserlicht ausgesetzt. In Abhängigkeit vom Proteingehalt der Probenflüssigkeit ändert sich die Zusammensetzung des Streulichtes. Die Analysenzeit und die Menge der Probenflüssigkeit wird in Abhängigkeit von der Absorption des Messlichtes verändert.

Bei der in EP1 059 708 A1 gezeigten Anordnung zur optischen Stoffanalyse wird eine Stoffprobe gebündeltem Laserlicht ausgesetzt. Der Stoff tritt mit dem Laserlicht in Wechselwirkung.

Bei den angeführten Stoffanalyseverfahren handelt es sich um die Untersuchung von einzelnen Proben, die am Ort der Analyseanordnung vorbereitet und der Analyseanordnung zugeführt werden. Die Analyseanordnungen sind bezüglich der Handhabung der Proben und bezüglich

dem Zusammenwirken mit Steuer- und Regeleinrichtungen nicht für die Prozesssteuerung von Galvanisieranlagen ausgebildet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades zu entwickeln, welche die Herstellung von Überzügen mit verbesserter Qualität erlauben, wobei der Chemikalieneinsatz verringert wird.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, welches die Merkmale nach Anspruch 1 aufweist. Zur Durchführung des Verfahrens ist eine Vorrichtung mit den Merkmalen nach Anspruch 8 geeignet. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Das Verfahren zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades beruht auf der Konzentrationsmessung eines Badbestandteiles mit einer elektromagnetischen Strahlung, welche eine aus dem Bad entnommene Probe so anregt, dass Licht emittiert wird. Aus dem Spektrum des emittierten Lichtes kann die Konzentration ermittelt werden. Mit den gewonnenen Konzentrationsmesswerten können verschiedene Betriebsgrößen gesteuert oder geregelt werden. Unter Betriebsgröße werden hier im weitesten Sinne alle physikalischen Größen angesehen, deren Veränderung einen Einfluss auf die Qualität eines Überzuges und die Menge der verwendeten Chemikalien ausübt. Wichtige Betriebsgrößen sind beispielsweise die Badzusammensetzung, die Badtemperatur, die Bewegung des Elektrolyten und der zu galvanisierenden Gegenstände, der Kontaminationsgrad oder der elektrische Strom in einem Bad.

Mit der Erfindung wird eine Galvanisieranlage mit Hilfe einer prozessintegrierten Analytik gesteuert oder geregelt, wobei die Analytik vorzugsweise auf der laserinduzierten Emissionsspektralanalyse beruht. Mit der laserinduzierten Emissionsspektralanalyse kann vorteilhaft die Kontamination eines galvanischen Bades oder eines Spülbades kontrolliert werden. Eine Anordnung für die laserinduzierten Emissionsspektralanalyse enthält bevorzugt einen Laser, mit dem durch eine Anzahl von Laserpulsen eine aus dem Bad entnommene flüssige Probe verdampft wird. Die Menge an Flüssigkeit ist gering, z.B. mit einem Volumen von weniger als 1 ml.

Die ionogene Zusammensetzung der Flüssigkeitsinhaltsstoffe wird mit einem nachgeschalteten Spektrometer bestimmt. Wesentlich ist, dass das berührungslose Messverfahren keine oder nur eine geringe Empfindlichkeit bei einer Kontamination mit Fremdionen aufweist. Das Messverfahren erlaubt eine schnelle Badanalytik ohne eine aufwendige Probenpräparation. In der Praxis kann eine Messzeit von weniger als drei Sekunden realisiert werden, was ein quasi simultanes Erfassen des Zustandes eines Bades darstellt. Ein Probenaufschluss ist nicht erforderlich. Die zeitaufgelösten Messungen der Konzentrationen können ohne Verwendung eines Schutzgases unter Luftatmosphäre stattfinden. Die spektroskopischen Messwerte werden zu einem Rechner übertragen, der Bestandteil der Steuerung bzw. Regelung der Galvanisieranlage ist. Im Ergebnis der Abarbeitung eines Meßwertverarbeitungsprogramms werden Stellwerte für Stellglieder erzeugt, welche z. B. das Nachschärfen oder Ablassen eines Wirkbades bei Unter- oder Überschreitung vorgegebener Konzentrationen an Wirkbad- oder Störstoffsubstanzen steuert. Ebenfalls ist die Möglichkeit der Steuerung der Regeneration des Wirkbades, z.B. mittels Diffusionsanalyse bei sauren Beizen oder der Membranelektrolyse bei chromhaltigen Prozesslösungen, über Konzentrationsmessungen von Störkomponenten gegeben. Dies dient neben einer Optimierung des Galvanikbetriebes vor allem einer prozessintegrierten Qualitätssicherung, da die Wirkbadqualität direkten Einfluss auf das Ergebnis der Galvanisierung hat.

Werden die ionogenen Kontaminationen in den Spülen gemessen, so ist die Steuerung der Spülbadregeneration, d.h., des zu regenerierenden Volumenstromes, möglich. Dadurch lässt sich der Verbrauch an Energie, Prozesshilfsstoffen, wie Flockungs- und Fällungsmittel, und von Wasser bzw. Abwasser minimieren.

Um Vermischungen der einzelnen Prozessbäder und damit eine Verfälschung der Messwerte zu vermeiden, werden aus jedem Bad separat Proben in einem dezentralen Rohrleitungssystem zum Spektrometer geführt. Es ist hinsichtlich einer guten Vermischung von Vorteil, wenn in den Rohren des Rohrleitungssystems hohe Strömungsgeschwindigkeiten der Probenflüssigkeit erreicht werden. Bei geringen Probenvolumina kann das Rohrleitungssystem kostengünstig mit kleinen Strömungsquerschnitten vorgesehen werden. Das

separate Rohrleitungssystem erspart zeit- und kostenaufwendige Zwischenreinigungen der Rohrleitungen mit destilliertem Wasser und eine nachfolgende Trocknung mit Druckluft, was notwendig wäre, wenn alle Bäder über nur eine Probenzuführung mit dem Spektrometer verbunden wären.

Bei einer Variante der Vorrichtung zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades endet das Rohrleitungssystem an einem Probenteller, wobei die Probenflüssigkeit aus einem bestimmten Bad zeitgetaktet und automatisch auf den Probenteller gespritzt werden kann. Ein Probenteller kann als Karussell für einzelne Proben ausgeführt sein, wobei Laserlicht direkt auf eine Probe auf dem Probenteller einwirkt. Nach der Analyse des von der Probe ausgehenden Lichtes wird die Probe mit entsprechenden Reinigungsvorrichtungen vom Probenteller entfernt und der Probenteller mit einer frischen Probe bestückt. Auf dem Probenteller können sowohl Proben nur eines Bades gebracht werden als auch Proben von verschiedenen Bädern.

Die gewonnenen spektroskopischen Messwerte können direkt an einem Leitrechner der Galvanisieranlage zum Errechnen von Stellwerten übermittelt werden. Für eine prozessintegrierte Qualitätssicherung können die Messdaten für eine Archivierung der Badzustände, insbesondere der Wirkbadzustände, gespeichert werden. Es besteht die Möglichkeit der Aufzeichnung der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen und der Detektion von Konzentrationsintervallen. Das Verfahren und die Vorrichtung erlauben die prozessintegrierte Detektion insbesondere von Aluminium, Kupfer, Kadmium, Chrom, Eisen und Zink, sowie von weiteren Elementen in Wirk- und/oder Spülbädern. Es ist möglich, Konzentrationen der genannten Stoffe in den Wirkbädern im Bereich 1-100g/l und in den Spülbädern im Bereich unterhalb von 100ppm festzustellen.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispielles erläutert werden. Die Fig. 1 zeigt ein Schema einer Galvanisieranlage zur Durchführung des Verfahrens.

Die Galvanisieranlage besteht aus zwei Behältern 1, 2 für Wirkbäder 3, 4 und aus vier Behältern 5-8 für Spülbäder 9-12, die in der Prozessabfolge jeweils den Wirkbädern 3, 4 nachgeordnet sind. In den Wirkbädern 3, 4 ist

jeweils Salz eines Beschichtungsmetalls aufgelöst. Die zu beschichtenden Werkstücke 13 hängen an Tragevorrichtungen 14, die mit Fördereinrichtungen verbunden sind. Die Werkstücke 13 sind vollständig in ein Wirkbad 3, 4 bzw. Spülbad 9-12 eingetaucht. Jeweils über die Tragevorrichtung 14 sind die Werkstücke 13 im Wirkbad 3, 4 mit dem Minuspol 15, 16 einer steuerbaren Stromquelle 17, 18 verbunden. In den Wirkbädern 3, 4 befinden sich weiterhin Elektroden 19, 20 die zum Pluspol 21, 22 der jeweiligen Stromquelle 17, 18 führen. Bei einem Stromfluss durch die Wirkbäder 3, 4 werden Atome des Beschichtungsmetalls durch eine chemische Reduktion auf den zuvor gründlich gereinigten Werkstücken 13 abgeschieden. Um das Gleichgewicht zwischen den auf den Werkstücken 13 abgeschiedenen Atomen und den in Salzlösungen des Beschichtungsmetalls befindlichen Atomen aufrecht zu halten, ist an jedem Wirkbad 3, 4 eine Dosiervorrichtung für das Salz vorhanden. Eine Dosiervorrichtung besteht aus einem Vorratsbehälter 23, 24 für eine hochkonzentrierte Salzlösung 25, 26, einer Ansaugleitung 27, 28, einer Dosierpumpe 29, 30, einer Verbindungsleitung 31, 32, einem steuerbaren Dosierventil 33, 34 und einem Auslauf 35, 36. Zum Regenerieren der Spülbäder 9-12 sind ebenfalls Dosiervorrichtungen vorgesehen, die je Spülbad 9-12 aus einem Vorratsbehälter 37-40 für nicht kontaminierte Spülbadflüssigkeit 41-44, einer Ansaugleitung 45-48, einer Dosierpumpe 49-52, einer Verbindungsleitung 53-56, einem Dosierventil 57-60 und einem Auslauf 61-64 bestehen.

Zur Überwachung der Konzentration der Beschichtungsmetalle in den Wirkbädern 3, 4 und des Kontaminationsgrades von Fremdionen in den Wirkbädern 3, 4 und in den Spülbädern 9-12 ist ein Gerät 65 zu laserinduzierten Spektralanalyse vorgesehen. Das Gerät 65 enthält einen Probenteller 66 mit konzentrisch angeordneten Probenmulden 67. Der Probenteller 66 ist um seine Mittelachse 68 mittels eines Schrittmotors 69 drehbeweglich angeordnet. Das Gerät 65 ist über ein Rohrleitungssystem mit den Wirkbädern 3, 4 und den Spülbädern 9-12 verbunden. Das Rohrleitungssystem umfasst je Wirkbad 3, 4 bzw. Spülbad 9-12 eine Ansaugleitung 70-75, eine Pumpe 76-81, eine Verbindungsleitung 82-87, ein steuerbares Ventil 88-93, und Auslassleitungen 94-99, die jeweils zu einer Probenmulde 67 führen. Das Gerät 65 umfasst weiterhin einen Laser 100, dessen Strahl 101 auf den Teilkreis 102 der Probenmulden 67 auf dem

Probenteller 66 weist. Zum Gerät 65 gehört weiterhin ein Spektroskop 103 mit einem abbildenden System 104 und einem Strahlungsempfänger 105. Dem Gerät 65 ist eine Reinigungsvorrichtung für die Probenmulden 67 zugeordnet. Die Reinigungsvorrichtung besteht aus einer Absaugleitung 106, die vom Teilkreis 102 ausgeht, einer Absaugpumpe 107 und einer Leitung 108, die zu einem Abfallbehälter 109 führt.

Zum Steuern und Regeln der Zusammensetzung der Wirkbäder 3, 4 und der Spülbäder 9-12 ist eine Steuer- und Regelvorrichtung 110 vorgesehen, die Bestandteil eines Leitstandes der Galvanisieranlage sein kann. Die Steuer- und Regelvorrichtung 110 umfasst neben Anzeige- und Bedieneinrichtungen, Stromversorgungsvorrichtungen, Signalwandler- und verarbeitungsanordnungen und Stelleinrichtungen einen Rechner 111. Der Rechner 111 besteht aus einem Zentralprozessor 112, der über ein Bussystem 113 mit einem Festplattenlaufwerk 114, einem wahlfreien Zugriffsspeicher 115, und einem Nur-Lese-Speicher 116 verbunden ist. An das Bussystem 113 ist eine Tastatur 117 und ein Bildschirm 118 angeschlossen. Der Zentralprozessor 112 dient der zeitlichen Abstimmung und Kontrolle aller an das Bussystem 113 angeschlossenen Elemente. Der wahlfreie Zugriffsspeicher 115 dient zur Ablage von temporären Anweisungen oder Daten. Der Nur-Lese-Speicher 116 enthält unveränderliche Befehle, Daten, und Programme, die für die korrekte Funktionsweise des Rechners 111 erforderliche sind. Das Festplattenlaufwerk 114 ist ein Speicher mit großer Kapazität, um Programme und Daten für die Durchführung der Messwertverarbeitung und dem Errechnen von Stellgrößen zu speichern. Die Tastatur 117 ermöglicht die Dateneingabe durch eine Bedienerperson. Zur Ausgabe von Daten und Anweisungen an die Bedienerperson dient der Bildschirm 118. Über gestrichelt dargestellte Mess- und Steuerleitungen 119 und mit geeigneten Schnittstellen sind die Dosierventile 33, 34, 57-60, die Ventile 88-93, die Stromquellen 17, 18, die Absaugpumpe 107, der Schrittmotor 69, der Laser 100 und das Spektroskop 103 mit dem Bussystem 113 verbunden.

Mit der oben beschriebenen Galvanisieranlage kann das Verfahren wie folgt durchgeführt werden:



Mittels der Tragevorrichtungen 14 und besagter Fördereinrichtungen werden die Werkstücke 13 nacheinander durch das Wirkbad 3, die Spülbäder 9, 11, das Wirkbad 4 und die Spülbäder 10, 12 transportiert. Beim Durchgang durch die Wirkbäder 3, 4 verarmen die galvanischen Salzlösungen an Ionen des Beschichtungsmetalls. Beim Durchgang durch die Spülbäder 9-12 werden die Spüllösungen mit Fremdionen verunreinigt. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht darauf, dass mit dem Gerät 65 laufend die Konzentrationen der Beschichtungsmetallionen in den Wirkbädern 3, 4 und die Kontaminationsgrade der Wirkbäder 3, 4 und der Spülbäder 9-12 mit Fremdionen gemessen wird. Hierzu werden mittels der Pumpen 76-81 geringe Mengen der Wirkbäder 3, 4 und Spülbäder 9-12 durch die Verbindungsleitungen 82-87, die Ventile 88-93 und die Auslassleitungen 94-99 jeweils in eine der Probenmulden 67 gebracht. Die Steuer- und Regelvorrichtung 110 öffnet dabei kurzzeitig eines der Ventile 88-93, so dass entsprechend dem vom Rechner 111 vorgegebenen Programm Proben eines oder mehrere Wirkbäder 3, 4 bzw. Spülbäder 9-12 auf dem Probenteller 66 zur Messung mit dem Gerät 65 bereitgestellt werden. Der Schrittmotor 69 veranlasst eine Drehung des Probentellers 66 um die Mittelachse 68, so dass eine Probenmulde 67 mit einer Probe in die Richtung des Strahles 101 bzw. der optischen Achse des Messstrahlengangs des Spektroskops 103 gelangt. Der Laserstrahl 101 regt die Probe in kurzer Zeit so an, dass diese Licht abstrahlt, welches zur Spektralanalyse durch das optische System 104 auf den Strahlungsempfänger 105 tritt. Das Spektrum des Lichtes am Strahlungsempfänger 105 ist charakteristisch für die in einer Probe enthaltenen Elemente und deren Konzentrationen. Die Messwerte des Spektroskops 103 werden dem Rechner 111 zugeführt und dort verarbeitet.

Wenn die Konzentrationen der Beschichtungsmetallionen in den Wirkbädern 3, 4 vorgegebene Schwellwerte unterschreiten, dann werden über das Bussystem 113 Stellbefehle an die Dosierventile 33, 34 ausgegeben, so dass die Dosierventile 33, 34 für bestimmte Zeitspannen öffnen. Während ein Dosierventil 33, 34 öffnet, wird mit den Dosierpumpen 29, 30 konzentrierte Salzlösung 25, 26 zur Auffrischung in das jeweilige Wirkbad 3, 4 nachgeliefert. Die konzentrierte Salzlösung 25, 26 vermischt sich mit der verarmten Wirkbadlösung, so dass die Konzentration der Beschichtungsmetallionen bis auf geringe Regelabweichungen im wesentlichen konstant gehalten wird.

Der Zeitverlauf des Aufwachsens einer Beschichtung auf den Werkstücken 13 kann durch Einstellung des Stromflusses in den Wirkbädern beeinflusst werden. Hierzu werden ausgehend von der Steuer- und Regelvorrichtung 110 Steuersignale an die Stromquellen 17, 18 gesandt.

Wenn die Konzentration der Fremdionen in den Spülbädern 9-12 vorgegebene Schwellwerte überschreiten, dann gehen von der Steuer- und Regelvorrichtung 110 Öffnungsbefehle an die Dosierventile 57-60. Beim Öffnen der Dosierventile 57-60 für eine bestimmte Zeitdauer wird frische Spülbadlösung in das jeweilige Spülbad 9-12 nachgeliefert, während verbrauchte Spülbadlösung abgeführt wird.

Nach dem Analysieren einer Probe in einer Probenmulde 67 wird der Probenteller 66 mit dem Schrittmotor 69 weitergedreht, so dass der betreffende Probenmulde 67 den Ort der Absaugleitung 106 erreicht. Über das Bussystem 113 empfängt die Absaugpumpe 107 ein Aktivierungssignal, welches die Absaugpumpe 107 in Betrieb setzt und damit den Rest der Probe aus der Probenmulde 67 in den Abfallbehälter 109 entfernt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt. Die Ausstattung des Rohrleitungssystems mit Pumpen 76-81 und Ventilen 88-93 ist nur exemplarisch. Das Gerät 65 kann außer mit dem Probenteller 66 mit anderen Vorrichtungen zur Probenhandhabung ausgerüstet sein. An Stelle der Absaugpumpe 107 und der Absaugleitung 106 können andere geeignete Reinigungsvorrichtungen für Probenbehälter vorgesehen werden. Ebenso können die Mittel zur Auffrischung der Wirkbäder 3, 4 und zur Regeneration der Spülbäder 9-12 anders als beschrieben ausgeführt sein. Weiterhin kann die Anzahl der Wirkbäder 3, 4 und Spülbäder 9-12 den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden.

Liste der verwendeten Bezugszeichen

|        |                    |       |                             |
|--------|--------------------|-------|-----------------------------|
| 1, 2   | Behälter           | 68    | Mittelachse                 |
| 3, 4   | Wirkbad            | 69    | Schrittmotor                |
| 5-8    | Behälter           | 70-75 | Ansaugleitung               |
| 9-12   | Spülbad            | 76-81 | Pumpe                       |
| 13     | Werkstück          | 82-87 | Verbindungsleitung          |
| 14     | Tragevorrichtung   | 88-93 | Ventil                      |
| 15, 16 | Minuspol           | 94-99 | Auslassleitung              |
| 17, 18 | Stromquelle        | 100   | Laser                       |
| 19, 20 | Elektrode          | 101   | Strahl                      |
| 21, 22 | Pluspol            | 102   | Teilkreis                   |
| 23, 24 | Vorratsbehälter    | 103   | Spektroskop                 |
| 25, 26 | Salzlösung         | 104   | abbildendes System          |
| 27, 28 | Ansaugleitung      | 105   | Strahlungsempfänger         |
| 29, 30 | Dosierpumpe        | 106   | Absaugleitung               |
| 31, 32 | Verbindungsleitung | 107   | Absaugpumpe                 |
| 33, 34 | Dosierventil       | 108   | Leitung                     |
| 35, 36 | Auslauf            | 109   | Abfallbehälter              |
| 37-40  | Vorratsbehälter    | 110   | Steuer- u. Regelvorrichtung |
| 41-44  | Spülbadflüssigkeit | 111   | Rechner                     |
| 45-48  | Ansaugleitung      | 112   | Zentralprozessor            |
| 49-52  | Dosierpumpe        | 113   | Bussystem                   |
| 53-56  | Verbindungsleitung | 114   | Festplattenlaufwerk         |
| 57-60  | Dosierventil       | 115   | Zugriffsspeicher            |
| 61-64  | Auslauf            | 116   | Nur-Lese-Speicher           |
| 65     | Gerät              | 117   | Tastatur                    |
| 66     | Probenteller       | 118   | Bildschirm                  |
| 67     | Probenmulde        |       |                             |

Patentansprüche

1. Verfahren zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines elektrolytischen Bades,  
bei dem die Konzentration mindestens eines Badbestandteiles ermittelt wird,  
bei dem weiterhin die Konzentrationswerte in einer Steuereinrichtung zu Stellgrößen eines Stellgliedes verarbeitet werden,  
und bei dem mit dem Stellglied die Betriebsgröße entsprechend Vorgaben verändert wird,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Konzentration ermittelt wird,  
indem eine Probe aus dem Bad (3, 4, 9-12) entnommen wird,  
indem die Probe durch elektromagnetische Strahlung (101) angeregt wird,  
und indem das Spektrum des von der Probe emittierten Lichtes analysiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Probe über eine Leitung (70-75, 82-87, 94-99) mindestens einem Probenbehälter (67) zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass mehrere Probenbehälter (67) verwendet werden, die nacheinander mit der Probe befüllt werden,  
und dass die Probenbehälter (67) an einer spektroskopischen Messanordnung (65) vorbeigeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mehrere Proben auf einen Probenteller (66) gebracht werden, wobei  
durch Drehen des Probentellers (66) die Proben an einer spektroskopischen  
Messanordnung (65) vorbeigeführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Probe optisch angeregt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Probe durch Laserstrahlen (101) angeregt wird.

7. Vorrichtung zum Steuern mindestens einer Betriebsgröße eines  
elektrolytischen Bades,  
mit einer Anordnung zum Ermitteln der Konzentration mindestens eines  
Badbestandteiles,  
weiterhin mit einem Sollwertgeber für die Betriebsgröße,  
weiterhin mit einer Steuer- und Regeleinrichtung, die mit der Anordnung  
zum Ermitteln der Konzentration und dem Sollwertgeber verbunden ist,  
und mit einem Stellglied, welches zum Verändern der Betriebsgröße mit der  
Steuereinrichtung in Verbindung steht,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine Einrichtung (70-75, 82-87, 94-99) zum Übertragen mindestens  
einer Probe des Bades (3, 4, 9-12) zur Anordnung (65) zum Ermitteln der  
Konzentration vorgesehen ist,  
dass die Anordnung (65) zum Ermitteln der Konzentration mindestens eines  
Badbestandteiles einen Laser (100) enthält, der auf die Probe gerichtet  
ist, dass die Anordnung (65) zum Ermitteln der Konzentration eine  
Anordnung (103) zur Spektralanalyse des von der Probe emittierten Lichtes  
enthält.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei einer Galvanisieranlage mit mehreren Bädern (3, 4, 9-12) zur  
Übertragung der Proben zur Anordnung (65) zum Ermitteln der Konzentration  
ein Rohrleitungssystem (70-75, 82-87, 94-99) vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass jeweils ein Ansaugende eines Rohres (70-75) in ein Bad 3, 4., 9-12)  
eintaucht,  
dass die Rohre (94-99) ausgangsseitig an einem drehbarer Probenteller  
(66) enden, der zum Teil im Strahlungsbereich des Lasers (100) liegt.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass dem Probenteller (66) eine Einrichtung (106-109) zum Entfernen  
analysierter Proben zugeordnet ist.

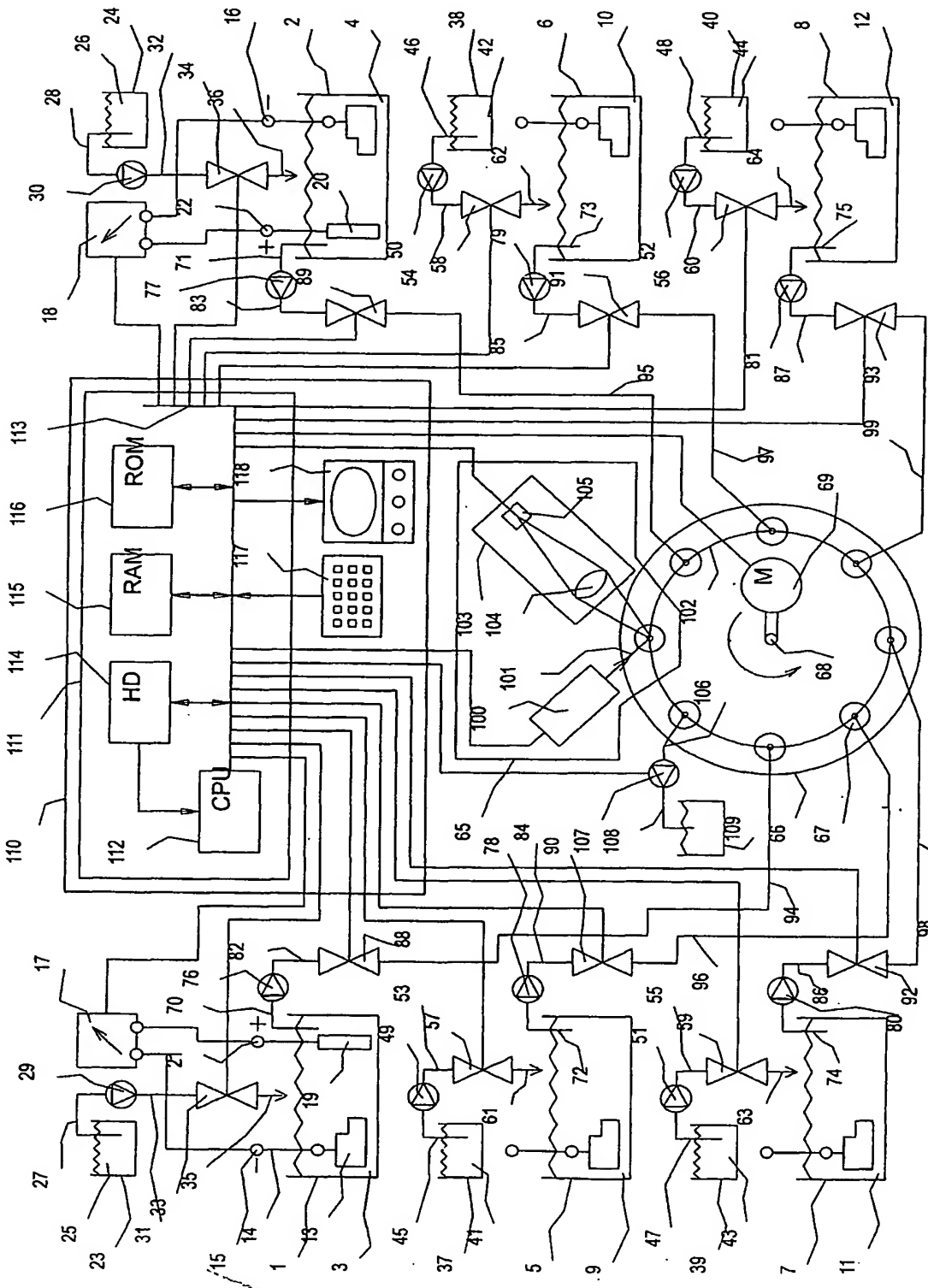


Fig. 1

P112814

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/000653A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C25021/12 C25021/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C250

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X<br>A     | US 4 326 940 A (ECKLES WILLIAM E ET AL)<br>27 Apr11 1982 (1982-04-27)<br><br>column 2, line 10 - column 3, line 20<br>column 3, line 68 - column 4, line 9<br>column 9, lines 9-24<br>figures | 1-4<br><br>7-9        |
| X          | DE 100 42 002 A (BOSCH GMBH ROBERT)<br>14 March 2002 (2002-03-14)<br>paragraphs '0008!', '0012!', '0013!',<br>'0021!' - '0033!'<br>figure   | 1,2,5                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2004

Date of mailing of the international search report

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE2004/000653

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | US 6 458 262 B1 (REID JONATHAN DAVID)<br>1 October 2002 (2002-10-01)<br>column 2, line 45 - column 3, line 10<br>column 5, lines 6-38<br>column 7, lines 44-62<br>column 8, lines 36-57<br>column 9, lines 7-61 | 1,2,5                 |
| X  | WO 03/023395 A (MICROBAR SYSTEMS INC)<br>20 March 2003 (2003-03-20)<br>page 8, lines 14-20<br>page 8, line 21 - page 10, line 20  | 1,5-7                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000653

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4326940                                | A  | 27-04-1982          | NONE                       |                     |
| DE 10042002                               | A  | 14-03-2002          | DE 10042002 A1             | 14-03-2002          |
| US 6458262                                | B1 | 01-10-2002          | NONE                       |                     |
| WO 03023395                               | A  | 20-03-2003          | WO 03023395 A1             | 20-03-2003          |
|   |    |                     | US 2003049850 A1           | 13-03-2003          |